

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Лягаевой Юлии Георгиевны

«Протонпроводящие материалы на основе $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$: синтез, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Актуальность тематики диссертационной работы.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) на протонных проводниках – наиболее эффективные устройства для прямого преобразования химической энергии в электрическую. Их преимущество перед ТОТЭ на кислородных проводниках состоит в возможности полного использования топлива и более высоких КПД. Несмотря на большую привлекательность устройств данного типа, их создание сдерживается рядом материаловедческих проблем. Одна из таких проблем – необходимость разработки протонного электролита, обладающего достаточной проводимостью и необходимым набором физико-химических свойств. Диссертационная работа Ю.Г. Лягаевой посвящена систематическому изучению свойств протонпроводящих материалов на основе $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ с целью определения составов, комплекс функциональных характеристик которых является наиболее подходящим для использования в качестве протонных электролитов. Выполнение подобных исследований предполагает установление взаимосвязей между составом, структурой, термомеханическими и транспортными свойствами, поэтому тематика диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Подтверждением актуальности работы является ее поддержка Российским фондом фундаментальных исследований, грантами правительства РФ и УРО РАН.

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей.

В работе использован широкий набор современных методов, без которых невозможно решение поставленных задач. Определение фазового состава и кристаллической структуры материалов выполнено с использованием рентгеновской дифракции, для изучения морфологии керамик использовалась растровая электронная микроскопия, распределение элементов по поверхности контролировалось при помощи энергодисперсионной спектроскопии. Дифференциальная сканирующая калориметрия

применялась для определения температуры и величины тепловых эффектов, происходящих при нагреве/охлаждении, а термогравиметрический анализ – для контроля процессов гидратации/дегидратации протонпроводящих материалов. Выполнение дилатометрических измерений позволило определить коэффициенты термического и химического расширения, без знания которых невозможно принять решение о термомеханической совместимости электролита с материалами электродов. Транспортные свойства материалов исследовались на основе анализа результатов измерений электропроводности, выполненных в зависимости от температуры и парциального давления кислорода при различной влажности. Таким образом, следует заключить, что выбор методов исследования обоснован, а использованные методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей.

Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Измерения физико-химических характеристик материалов выполнены на современных приборах, изготовленных признанными мировыми производителями научного оборудования, что обеспечивает достоверность полученных результатов. Величины всех экспериментальных и расчетных характеристик приведены в диссертации и автореферате с адекватной точностью. На всех этапах выполнения работы, т.е. при изучении структурных, термических и транспортных свойств, выполняются сравнения полученных экспериментальных результатов с литературными данными. Перечисленные аргументы позволяют с доверием относиться к результатам, полученным в работе.

Научная новизна результатов.

Получение новых научных результатов было запланировано перед началом выполнения данной работы, что хорошо видно из значимости задач, которые автор ставит для достижения целей диссертации. Все поставленные задачи успешно решены, в процессе выполнения работы получены новые экспериментальные данные по химической стабильности, термомеханическим и транспортным характеристикам серии оксидов с высокой протонной проводимостью. Особый интерес представляют результаты определения условия устойчивости материалов в средах, содержащих H_2O и CO_2 . Экспериментальные данные по изучению химической стабильности оксидов автор сопоставляет с результатами соответствующих термодинамических расчетов. Температурные зависимости свободной энергии Гиббса для реакций гидратации, карбонизации и сульфидизации церата и цирконата бария объясняют более высокую стабильность цирконатов бария в газовых средах, содержащих пары воды и углекислый

газ. Автор показал, что, в соответствии с расчетами, как церат, так и цирконат бария термодинамически нестабильны в средах, содержащих H_2S , поэтому экспериментально наблюдаемая толерантность к сероводороду составов с высоким содержанием циркония может быть обусловлена кинетическими факторами. Другим важным результатом работы является анализ влияния концентрации циркония, pO_2 и pH_2O на транспортные свойства материалов состава BCZYx. Данный анализ позволил разделить ионный и электронный вклады в электропроводность и определить условия, в которых материалы могут использоваться в качестве протонного электролита. Несомненным достоинством работы является разработка оригинального водородного датчика и его успешное тестирование.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей.

Все физические модели, используемые автором, базируются на использовании фундаментальных взаимосвязей, известных как уравнение Нернста, закон Фарадея, закон Ома, уравнения для свободной энергии Гиббса и т.д. Автор квалифицированно пользуется физическими законами. Так, в главе 5 приводится очень изящный анализ, на основании которого показано вероятное происхождение разногласий между величиной напряжения разомкнутой цепи топливного элемента, полученной в диссертации и литературными данными. Другим ярким примером плодотворного применения физических и экспериментальных моделей является разработка методики измерений концентрации водорода с помощью сконструированного автором водородного сенсора. Обоснованность моделей, используемых в этом случае, подтверждается работоспособностью сенсора.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Все научные положения и выводы, сформулированные соискателем, основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием надежного оборудования, и результатах анализа, основанного на применении известных законов. Обнаруженные тенденции в изменении свойств и величины физико-химических и транспортных характеристик автор систематически сверяет с литературными данными. Использование такого подхода не оставляет сомнений в достоверности результатов и выводов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Автор диссертации выполнил большую по объему хорошо спланированную исследовательскую работу, в результате которой получены новые материалы, в том числе,

с высокими транспортными характеристиками, предполагающими хорошие перспективы прикладного использования. К важным практическим результатам следует отнести разработку методики получения плотной электролитной керамики, изготовление и успешное испытание топливного элемента и датчика для определения концентрации водорода. Изготовлению топливного элемента предшествовала большая работа по определению химической и термической совместимости нового электролита с известными электродными материалами, что указывает на хорошее знание автором научно-технических проблем, связанных с созданием электрохимических устройств, и способность успешно разрешать данные проблемы.

Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержания автореферата – основным идеям и выводам диссертации, содержания диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации – заявленной научной специальности.

Диссертация Ю.Г. Лягаевой представляет собой изложение результатов хорошо спланированного исследования, которое, несмотря на ряд трудностей выполнено в соответствии с планом. Следует отметить способность автора решать нетривиальные экспериментальные задачи. Так, для получения новых материалов были использованы три метода синтеза, но даже спекание порошков, полученных цитрат-нитратным методом, со средним размером частиц 75 нм, обеспечило плотность керамики не выше 68%. Такое низкое качество керамики является серьезным препятствием для продолжения работы по изучению, а тем более, использованию потенциальных электролитных материалов. Тем не менее, автор сумел найти способ достижения плотности более 90% путем модификации одного из методов синтеза и успешно выполнил всю дальнейшую программу исследований. Результаты работы представлены на российских и международных научных конференциях, опубликованы в 9 статьях реферируемых журналов из перечня ВАК. Полученные в работе результаты соответствуют поставленной цели и задачам. Все выводы и заключения, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

Диссертация и автореферат ясно написаны и хорошо оформлены. Все утверждения сопровождаются необходимым фактическим материалом в виде таблиц, графиков и фотографий. К достоинствам оформления диссертации следует отнести ее хорошее

структурирование и наличие приложений, содержащих детальную информацию о процедурах синтеза материалов и изготовления керамики, результатах изучения химической и термической совместимости электролита с известными электродными материалами.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) С какой целью перед сжиганием нитрат-органического прекурсора доводили pH до 7? Это могло привести к выпадению осадка.
- 2) Почему проводимость измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе? Метод обычно используется для измерения материалов с высокой электронной проводимостью, чтобы избежать погрешности, связанной с сопротивлением проводов. При пропускании постоянного тока через электролит образец может поляризоваться.
- 3) Стр. 61. Что такое динамика кислородной решетки?
- 4) Стр. 89, рисунок 4.3. С чем связано уменьшение проводимости при крайне низких парциальных давлениях кислорода?
- 5) Стр. 99: «Перед проведением электрохимических исследований единичной ячейки ТОТЭ проводили аттестацию на газонепроницаемость электролитного слоя (компьютеризированная установка АГП1).» Следовало бы описать принцип действия установки.
- 6) Для наглядной демонстрации вклада протонной проводимости в электропроводность было бы целесообразно сравнить проводимость в сухом и влажном азоте, или при фиксированном низком давлении кислорода и разной влажности. Сравнение величины проводимости, измеренной в сухом и влажном воздухе неэффективно вследствие доминирующего дырочного вклада.

Высказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное научное исследование на актуальную тематику, выполненное на высоком уровне. В диссертации изложены новые научно обоснованные результаты по получению и исследованию новых протонных электролитов с высокими эксплуатационными характеристиками, использование которых внесет значительный вклад в развитие страны. По актуальности, научной новизне и достоверности работа отвечает требованиям ВАК России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Лягаева Юлия Георгиевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
главный научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
тел.: (343)3623164
e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

Патракеев Михаил Валентинович

22 сентября 2016 года

Подлинность подписи М.В. Патракеева удостоверяю
Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук

Т.А. Денисова

